

Sitzungsberichte

der Gesellschaft zur Beförderung
der gesamten Naturwissenschaften zu Marburg

77. Band

1. Heft

Jahrgang 1954

INHALT

Krause, Brigitte:

Elektrische Aufladungserscheinungen
bei Kristallisation und Lösung von Pentaerythrit
vorgelegt von Carl Hermann



1954

N. G. ELWERTSCHE VERLAGSBUCHHANDLUNG, MARBURG
(Kommissionsverlag)

Marb. Sitzungsber. 77 (1954)

Sitzungsberichte

der Gesellschaft zur Beförderung
der gesamten Naturwissenschaften zu Marburg

77. Band

1. Heft

Jahrgang 1954

INHALT

Krause, Brigitte:

Elektrische Aufladungserscheinungen
bei Kristallisation und Lösung von Pentaerythrit
vorgelegt von Carl Hermann



1954

N. G. ELWERTSCHE VERLAGSBUCHHANDLUNG, MARBURG
(Kommissionsverlag)

Marb. Sitzungsber. 77 (1954)

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	5
A. Beobachtungsmaterial	6
I. Äußere Erscheinungsform der Gitter. Geometrische Beobachtungen	6
II. Aufnahmetechnik	8
III. Dynamik der Gitterbildung	8
1. Zusammenhang zwischen Gitterbildung und Kristallwachstum	
2. Versuchsbedingungen für die Erzeugung guter Gitter aus wässriger Lösung	
3. Frage der Reproduzierbarkeit	
IV. Gitterbildung in anderen Lösungsmitteln und bei anderen Substanzen	11
V. Elektrostatische Beobachtungen	11
1. Einfluß äußerer elektrischer Felder	
2. Potentialdifferenz zwischen Kristall und Lösung	
a) Nachweis einer Potentialdifferenz	
b) Abhängigkeit der Potentialdifferenz von der Kristallgröße	
3. Vergebliche Versuche zur Ladungsmessung	
4. Versuche zur Ermittlung des zeitlichen Ladungsverlaufs	
a) Prinzip der Messung	
b) Charakteristischer Verlauf der Aufladungen	
c) Aufladebeginn als Funktion der Konzentration	
d) Aufladegeschwindigkeit als Funktion der Konzentration	
e) Gesamtaufladung als Funktion der Konzentration	
VI. Geometrische Beobachtungen.	
Beziehungen zwischen Kristallgröße und -abstand	17
1. Beziehungen zwischen Kristallgröße und -abstand zu einem Zeitpunkt für eine Lösung	
2. Zeitabhängigkeit der Beziehungen	
a) Zeitabhängigkeit bei genügend freier Flüssigkeitsoberfläche	
Folgerung aus Abschnitt 1 und 2a: Durchdringen großer Kristalle	
b) Zeitabhängigkeit bei nicht genügend freier Flüssigkeitsoberfläche	
3. Kristallabstände in verschiedenen Lösungen zu einem Zeitpunkt	
4. Einschränkungen und Kritik zu Abschnitt 1 und 2	
a) Kreissymmetrie des Feldes	
b) Konkurrenz der verschiedenen geometrischen Forderungen	
c) Wachstumsgeschwindigkeit	
5. Anordnungsverschiebungen im Gitter bei nicht vorhandener Kreissymmetrie	
B. Diskussion	27
I. Literaturüberblick über verwandte Erscheinungen	27
II. Vergleich zwischen Kristallisationserscheinungen beim PE und anderen Substanzen	28
III. Deutungsmöglichkeiten	30
1. Entstehung einer homogenen Raumladung	
2. Deutungsmöglichkeit nach Groß	
3. Deutungsversuche aus der Kristallstruktur	
Zusammenfassung	31
Literaturverzeichnis	32

Elektrische Aufladungserscheinungen bei Kristallisation und Lösung von Pentaerythrit

von

Brigitte Krause

(Aus dem Kristallographischen Institut der Universität Marburg/Lahn)

Einleitung

Bei Kristallisationsversuchen mit Pentaerythrit*) aus wäßriger Lösung machte M. Renninger im Jahre 1949 folgende Beobachtung: Kristallkeime einheitlicher Größe, die auf der Flüssigkeitsoberfläche entstanden waren, schwammen, ohne sich zu berühren, in gleichen Abständen voneinander. Sie bildeten so eine zweidimensionale Gitteranordnung, eine hexagonale „dichteste Kreispackung“ analog derjenigen von Seifenblasen in dem bekannten Bragg-Nye'schen Modell**).

In der vorliegenden Arbeit sollte diese Erscheinung aufgeklärt werden. Zunächst galt es, die Entstehungsbedingungen für die Gitterbildung beim PE zu ermitteln, also Reproduzierbarkeit der regelmäßigen Anordnung zu erreichen. Dabei erwies sich das Kristallwachstum als Ursache der Gitterbildung, die Erscheinung als zeitlich veränderlich. Zur Ermöglichung eines Überblicks über einzelne und aufeinander folgende Zustände mußte eine geeignete photographische Aufnahmetechnik entwickelt werden.

Die Gleichgewichtslagen der Kristalle im Gitter lassen sich nur bei Kenntnis der zwischen den Kriställchen wirkenden Kräfte verstehen, d. h. bei Kenntnis einer durch Kapillarkräfte bewirkten anziehenden und einer vorerst unbekannten abstoßenden Kraft. Die Vermutung, daß letztere elektrostatischer Natur ist, konnte bestätigt werden. Zahlreiche weitere Versuche sollten zur Klärung von Entstehungsmechanismus und Ursache des elektrischen Feldes beitragen.

Weiterhin galt es — wenn möglich — die Gitterbildung in einen allgemeineren Rahmen einzuordnen. Einerseits wurde deshalb die gesetzmäßige Anordnung verschieden großer PE-Kristalle, als deren Sonderfall das regelmäßige Gitter für Kristalle einheitlicher Größe anzusehen ist, untersucht, andererseits nach ähnlichen Erscheinungen bei anderen Substanzen gefragt. Zwar konnten regelmäßige Gitter bisher nur beim PE beobachtet werden, doch scheint deren Ursache, die Bildung eines elektrischen Feldes während des Phasenwechsels, weit allgemeinerer Natur zu sein.

Wenn auch die Ursachen und der Mechanismus der Gitterbildung nicht restlos geklärt werden konnten, so dürften doch die festgestellten Gesetzmäßigkeiten einen wesentlichen Schritt in Richtung auf dieses Ziel hin bedeuten.

*) Pentaerythrit wird künftig in dieser Arbeit mit PE bezeichnet.

**) Demonstration für das Zustandekommen von Kristallgittern an Hand kleiner Seifenblasen¹⁾.

A. Beobachtungsmaterial

Das erste makroskopische Kristallgitter erhielt Renninger, nachdem er eine PE-Lösung, die zwischen Siede- und Zimmertemperatur gesättigt war, in einem Erlenmeierkolben erst zum Sieden gebracht und dann zur Abkühlung im Zimmer aufgestellt hatte. Nach einigen Stunden waren nicht nur am Boden und an den Wänden des Gefäßes Kristalle ausgefallen, sondern es schwammen auch auf der Flüssigkeitsoberfläche Kriställchen einheitlicher Größe. Diese hatten sich über die ganze Lösungsoberfläche verteilt und bildeten eine ähnliche hexagonale Anordnung wie sie das — erst bei einem späteren Versuch aufgenommene — Lichtbild, Abb. 1, zeigt.

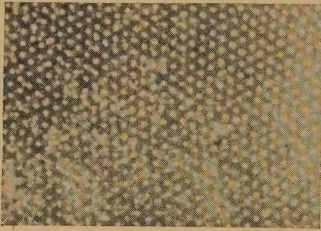


Abb. 1. Hexagonale Anordnung von Kristallen einheitlicher Größe

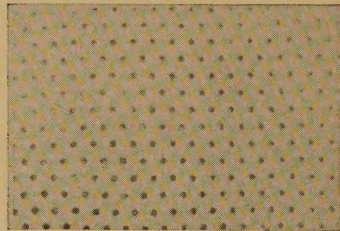
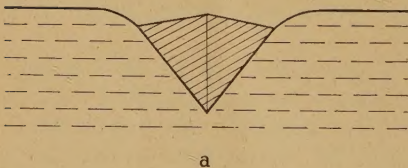


Abb. 2. Hexagonale Anordnung von Kristallen einheitlicher Größe

I. Äußere Erscheinungsform der Gitter; geometrische Beobachtungen

Abb. 2 zeigt ein Kristallgitter in mehrfacher Vergrößerung. Man erkennt, daß von hexagonaler Gittersymmetrie nur bei Nichtberücksichtigung der Kristallform gesprochen werden kann. PE kristallisiert nämlich tetragonal. Die Kriställchen der Flüssigkeitsoberfläche schwimmen mit vertikaler c -Achse. Sie bilden quadratische Bipyramiden (Abb. 3a) mit (101) -Flächen der tetragonalen raum-



a

Abb. 3. Form der schwimmenden Kristalle (Längsschnitt).



b

zentrierten Zelle gegen die Lösung (und damit Oktaederflächen der pseudokubisch flächenzentrierten Zelle) und (101) -Flächen gegen Luft. Dabei ist $l \gg 1$. Manchmal wachsen die Kristalle weiter ins Innere der Lösung (Abb. 3b) und

wirken wie parallelverwachsene Einzelkristalle. Die Projektion der Kristalle auf die Flüssigkeitsoberfläche hat jedenfalls quadratische Form.

Die Kristallkanten bilden in statistischer Weise sämtliche Winkel mit den drei durch die hexagonale Gittersymmetrie ausgezeichneten Richtungen. Gleichbleibend ist nur der Abstand zwischen zwei Nachbarn gemessen von Kristallmitte zu Kristallmitte sowie die Koordinationszahl 6 und damit die Winkel von 60° zwischen den Verbindungslinien.

Diese Beziehungen gelten nur so lange, als der Abstand zwischen Nachbarkristallen ein Mehrfaches der Kristallgröße beträgt — unabhängig von der Absolutgröße der Gitterdimensionen. Bei kleinerem Abstand-Größe-Verhältnis tendieren die Kristalle zur Parallelstellung ihrer Kanten (Abb. 4). Dadurch wird eine der vorher gleichberechtigten Richtungen ausgezeichnet und die hexagonale Gittersymmetrie in eine rhombische übergeführt.

Abb. 4.
Parallel-
stellung der
Kanten



Die Größe der Kristalle in den beobachteten Gittern schwankt um vier Zehnerpotenzen zwischen Bruchteilen von Millimetern und einigen Millimetern, der Abstand zwischen dem eins- bis zwanzigfachen der Kristallgröße. Ein etwa 3,5- bis 4-facher Abstand bildet die Grenze zwischen hexagonaler und rhombischer Gitterform.

Die absolute Länge des kürzesten Abstands, d. h. der „Elementartranslation“ hängt im allgemeinen von mehreren Faktoren ab. Für eine bestimmte Lösung und äußerlich gleichbleibende Versuchsbedingungen ist die Elementartranslation nur noch eine weiter unten näher beschriebene Funktion der Kristallgröße, vorausgesetzt, daß den Kristallen genügend freie Flüssigkeitsoberfläche für ihre Ausbreitung zur Verfügung steht. Haben die Kriställchen sich allerdings bereits über die ganze Oberfläche verteilt, so wird die Elementartranslation nur durch die Anzahl der Kristalle und die Größe der Oberfläche be-



Abb. 5.
„Polykristal-
lines“ Gitter



Abb. 6.
Gitterstörung
durch zu gro-
ßen Kristall

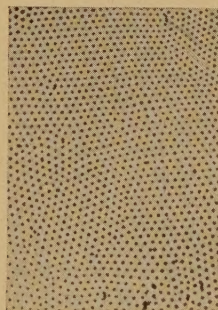


Abb. 7.
Gitterstörung
durch fehlen-
den Kristall

stimmt und bleibt zeitlich erhalten, während sich das Verhältnis zwischen Kristallabstand und -größe beim Weiterwachsen der Kristalle verkleinert.

Oft finden sich in einer Lösung mehrere kleine bis zu einigen hundert Kristallen umfassende regelmäßige Bereiche, die korngrenzenartig aneinander stoßen, so daß geradezu der Eindruck einer angeätzten polykristallinen Metallfläche entsteht (Abb. 5). Man kann stets eine zeitliche Veränderung der Korngrenzen verfolgen, die ähnlich wie bei den Bragg'schen Seifenblasen die Beobachtung von „Rekristallisationsvorgängen“ erlaubt. Ursache für die Unregelmäßigkeit des Gitters kann ein Fremdkörper, ein zu großer (Abb. 6) oder zu kleiner (bzw. fehlender (Abb. 7)) Kristall sein. Auch die Entstehung und das Wandern von „Versetzungen“ sind oft gut zu beobachten.

II. Aufnahmetechnik

Da ein Gitter aus einer großen Anzahl einzelner Teilchen besteht, da Lage und Größe dieser Teilchen sich beim PE zeitlich verändern, ist die genaue Beschreibung eines Gitterzustandes nur bei automatischer Registrierung, z. B. photographischer Festhaltung möglich. Durch mehrmaliges Photographieren eines Gitters in genügend kleinen Zeitintervallen kann man auch die Veränderung von Lage und Größe jedes Kriställchens als Funktion der Zeit verfolgen. Eine Schwierigkeit besteht allerdings darin, daß die Erscheinungen gerade zwischen dem von Makro- und Mikrophotographie erfaßten Größenbereich liegen. Nach einer Anzahl wenig befriedigender Versuche mit einer Kleinbildkamera (Robot und Proxar-Vorsatzlinsen), mit der z. B. Abb. 1 und Abb. 5 gewonnen wurden, schien ein Übergang zur Mikro-Photographie angebracht. Nach freundlicher Beratung stellte uns die Firma Ernst Leitz, Wetzlar, (Herr W. Freund), entgegenkommender Weise eine mikrophotographische Einrichtung geringster Vergrößerung (dreifach auf Kleinbildformat) zur Verfügung. Mit dieser Apparatur (Leica und Mikroskopaufsatz) ist der größte Teil der in dieser Arbeit wiedergegebenen Aufnahmen gemacht. Selbstverständlich mußte auch bei dieser Anordnung ein Kompromiß geschlossen werden zwischen dem Wunsch, möglichst viele Kristalle im Bildfeld zu haben, und dem einer möglichst scharfen Abbildung der Einzelkristalle, denn es konnte nur ein Bildausschnitt von etwa $1/2 \text{ cm}^2$ in maximal dreißigfacher Vergrößerung erfaßt werden. Es schien daher erstrebenswert, Gitter mit etwa 100 bis 1000 Kriställchen pro Quadratcentimeter, also mit Kristallen der Kantenlänge $1/5$ bis $1/100 \text{ mm}$, zu erzeugen. Dieses gelang mit der in III, 2 beschriebenen zweiten Methode (siehe weiter unten).

III. Dynamik der Gitterbildung

1. Zusammenhang zwischen Gitterbildung und Kristallwachstum

Bei der Gitterbildung handelt es sich um einen zeitlich veränderlichen quasi-statischen Vorgang. Die regelmäßige Anordnung bleibt oft Minuten oder sogar Stunden erhalten. Eine zeitliche Begrenzung ist dadurch gegeben, daß bei beschränkter Flüssigkeitsoberfläche die Kristalle ihre Zwischenräume infolge ihres Wachstums verringern und meistens schließlich zusammenwachsen. Abgesehen davon aber ist die Gitterbildung selbst eine Folge des Kristallwachstums, denn das Gitter verschwindet beim Aufhören des Wachsens auch dann,

wenn den Kristallen genügend Platz zur Verfügung steht. Die Kristalle verlieren nämlich mit der Zeit ihre abstoßende Wirkung und rücken entweder allmählich aneinander oder wandern einzeln plötzlich beschleunigt auf ihre Nachbarn, kleben vorzugsweise an den Ecken mit ihnen zusammen (Abb. 8) und bilden dann Kondensationskerne für immer neue Anlagerungen.

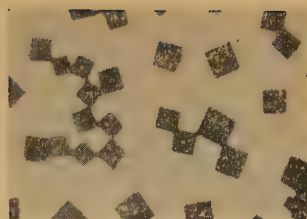


Abb. 8. Aneinanderlagerung von Kristallen

Ein weiterer überraschender Befund war der, daß bereits unregelmäßig zusammengelagerte Kristalle mitunter ihre Abstände vergrößern und wieder regelrechte Gitter bilden, wenn durch Temperaturerhöhung der statische Zustand beendet wird und Auflösung der Kristalle stattfindet.

Niemals dagegen ist es gelungen, Gitter künstlich dadurch herzustellen, daß Stunden oder Tage alte Kristalle einheitlicher Größe auf die Oberfläche einer frischen Lösung gesetzt wurden, denn die Kristalle lagerten sich sofort aneinander.

2. Versuchsbedingungen für die Erzeugung guter Gitter aus wässriger Lösung

Erste Methode: Man füllt einen Erlenmeier-Weithalskolben, der einen oder mehrere Liter umfaßt, einige Zentimeter hoch mit einer zwischen 40° bis 70° C gesättigten PE-Lösung. (Abb. 9 zeigt die Löslichkeitskurve für PE, die gegenüber den Literaturangaben²⁾ um den Faktor 5 höher ist und außerdem vom Reinheitsgrad des PE, vielleicht auch dem des Wassers abhängig zu sein scheint.) Nachdem man durch Erhitzen alles PE in Lösung gebracht hat, bedeckt man den Kolben und läßt die Flüssigkeit abkühlen. Wichtig für die Gitterbildung ist,

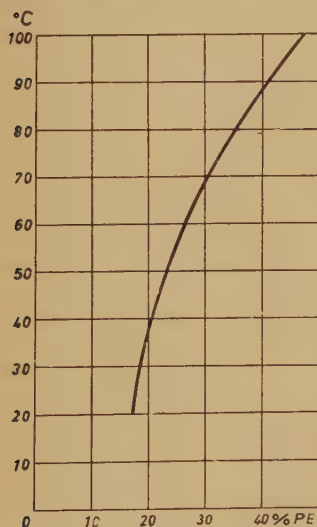


Abb. 9. Löslichkeit von PE in Wasser

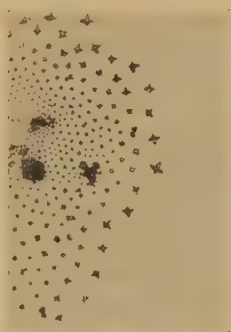


Abb. 10. Bildung von Kristallkeimen nach Impfung

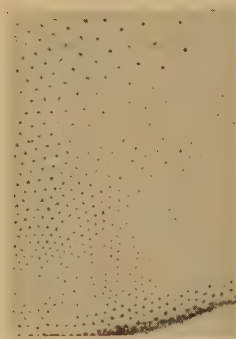


Abb. 11. Kristallausbreitung vom Tropfenrand bis zur Mitte

daß an der Oberfläche Kristalle einheitlicher Größe entstehen. Dieses kann entweder durch Impfen oder Umschütteln der Lösung kurz nach ihrer Übersättigung erreicht werden. Im ersten Fall breiten sich die Kriställchen von einem Punkte konzentrisch aus (Abb. 10) und vergrößern beim Wachsen ihre Abstände, bis sie die ganze Oberfläche überdecken, im zweiten Fall schwimmen sie unregelmäßig verteilt auf der Oberfläche, bis sie ihre Gleichgewichtsabstände erreichen. Nach jedem Schütteln bildet sich eine größere Anzahl von Kristallkeimen, die Einstellung des Gleichgewichts erfolgt von mal zu mal schneller, bis die Kristalle schließlich überhaupt keinen freien Spielraum mehr haben und gleich nach der Entstehung aneinander wachsen. Sobald an der Lösungsoberfläche die gewünschte Anzahl von Kriställchen schwimmt, muß durch erneutes Zudecken des Gefäßes die Entstehung weiterer Kondensationskerne vermieden werden. Allerdings wird die Gefahr neuer Keimbildung ohnehin umso geringer, je dichter die Kriställchen gepackt sind. Dieser Effekt ist schon lange vor dem Zusammenwachsen zu beobachten, mitunter schon, wie Abb. 2 zeigt, bei einem Größe-Abstands-Verhältnis 1:5 oder weniger. Letzteres hängt wohl wesentlich vom Übersättigungsgrad der Lösung ab.

Zweite Methode: Zu kürzeren Abkühlungszeiten und damit schnellerer Gitterbildung kommt man, wenn man die Kristallisation auf flachen Lösungstropfen von 2 bis 3 cm² Durchmesser beobachtet. (Es empfiehlt sich, erst in einem größeren Gefäß — wie oben beschrieben — eine zwischen 30° und 40° gesättigte Lösung anzusetzen). Die Übersättigung der Lösung wird bei dieser Methode nicht nur durch Abkühlung, sondern auch durch die starke Verdunstung bewirkt. Die Kristalle bilden sich ziemlich spontan längs der ganzen Tropfenkante und wandern beim Weiterwachsen zur Mitte (Abb. 11). Sobald eine Kristallreihe eine genügend große Entfernung vom Tropfenrande erreicht hat, bildet sich dort eine neue. Da die Wachstumsgeschwindigkeit vom Tropfenrande zur Mitte abnimmt, erreichen die Kristalle, die später am Rande entstehen, oft gleiche Größe wie die bereits weiter zur Mitte gewanderten. —

Während die Kristalle im Erlenmeier-Kolben Größen (unter Größe soll hier und im folgenden die Kantenlänge verstanden werden) bis zu einigen mm erreichen und mit bloßem Auge bequem beobachtet werden können, wachsen die Kriställchen auf dem Tropfen nur bis zu Bruchteilen von Millimetern und machen die Beobachtung durch ein schwach vergrößerndes Mikroskop notwendig (z. B. bei $\frac{1}{20}$ mm Kristallgröße zwanzigfache Vergrößerung).

3. Frage der Reproduzierbarkeit

Die Entwicklung einer Gitterbildung ist in jedem Einzelfall nur mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit vorherzusagen. Man wird schon deshalb nicht zweimal das gleiche Gitter erhalten, weil die Anzahl der Oberflächenkristalle nur innerhalb einer großen Schwankungsbreite willkürlich vorherbestimmt werden kann. Außerdem wird aber die Gitterbildung durch viele Faktoren, z. B. durch zeitlichen Temperaturverlauf, den Temperaturgradienten innerhalb der Lösung, durch Wachstumsgeschwindigkeit, Leitfähigkeit der Lösung, mechanische Verunreinigungen, chemische Beimischungen, Oberflächenspannung, Regelmäßigkeit des Kristallwachstums usw. bestimmt. Die für eine absolute Reproduzierbarkeit erforderliche strenge Kontrolle dieser Faktoren dürfte kaum realisierbar sein.

IV. Gitterbildung in anderen Lösungsmitteln und bei anderen Substanzen

Die mit anderen Lösungsmitteln als Wasser angestellten Versuche dienten ursprünglich nur zur eigenen Orientierung und wurden, da sie keine wesentlich neuen Gesichtspunkte zu liefern schienen, nicht zu Ende geführt. Die qualitativen Ergebnisse sollen trotzdem erwähnt werden. — Die Verwendung anderer Lösungsmittel als Wasser ist deshalb schwer möglich, weil sich größere Mengen PE — soweit wir feststellen konnten — außer in Wasser nur in Glycerin lösen. In einer PE-Glycerin-Lösung, welcher zur Verminderung der Zähigkeit noch Alkohol hinzugesetzt wurde, tritt tatsächlich eine analoge Gitterbildung wie in wässriger Lösung auf. — In einer Alkohol-Benzol-Lösung scheinen undurchsichtige flache tetragonale Kristalle sich zwar auch abzustößen und Gleichgewichtslagen zuzustreben, doch pendeln sie um diese und bilden keine schönen Gitter. — In Azetonitril-Lösung führen die Kristalle lebhaft unregelmäßige Bewegungen aus. — Alkoholzusatz zu wässriger PE-Lösung stört je nach seiner Menge die Gitterbildung oder verhindert sie vollständig. Die einzelnen Kristalle geraten dann in lebhafte Bewegung. — Auch Hinzufügung von Säuren zu wässriger PE-Lösung scheint die Gitterbildung zu beeinträchtigen, schließt sie aber nicht aus. Der Zusatz von Basen scheint ohne Einfluß zu sein. Doch sind die Untersuchungen über die Auswirkung chemischer Beimengungen nicht so häufig wiederholt worden, daß diese speziellen Ergebnisse allgemeinerer Natur zu sein brauchen.

Gitterbildung bei anderen Substanzen als PE ist bisher nicht beobachtet worden.

V. Elektrostatische Beobachtungen

Jeder Kristall eines PE-Gitters erzeugt in sich ein Kraftfeld. Dieses muß wegen der hexagonalen Gittersymmetrie kreissymmetrisch sein (mindestens jedenfalls in Entfernungen vom Kristall, die größenordnungsmäßig der Elementartranslation entsprechen). Es stellt eine Überlagerung eines anziehenden und eines abstoßenden Feldes dar. Die Absolutgröße der abstoßenden Kraft muß in der Nähe des Kristalls größer, in Entfernung der kürzesten Elementartranslation gleich, in größerer Entfernung kleiner als die der Anziehungskraft sein. Die Anziehung wird — ebenso wie bei den Bragg'schen Seifenblasen und überhaupt bei allen kleineren schwimmenden Körpern — durch Kapillarkräfte bewirkt. Das abstoßende Feld dagegen mußte durch die im folgenden beschriebenen Experimente erst untersucht und die Annahme, daß es elektrischer Natur ist, bewiesen werden.

1. Einfluß äußerer elektrischer Felder

Elektrisch geladene dicht über die Flüssigkeitsoberfläche gebrachte Körper bewirken je nach ihrem Ladungsvorzeichen Anziehung oder Abstoßung aller Kristalle im Gitter. Die Kristalle selbst verhalten sich also wie elektrostatisch geladene Körper einheitlichen Vorzeichens, müssen sich demnach untereinander abstoßen. Abb. 12a und b zeigen die Wirkung dicht über die Flüssigkeitsoberfläche gehaltener Elektroden, zwischen denen eine Spannung von etwa 500 V liegt. Die Elektroden dürfen nicht — wenigstens nicht beide — eintauchen, da das Feld sonst zusammenbricht. Die Lösung selbst ist nämlich leitend, wäh-

rend die Kristalle im allgemeinen Isolatoren sind, aber einige leitende Stellen zeigen. Diese sind wahrscheinlich auf mit Flüssigkeit gefüllte Poren im Kristall zurückzuführen. — Beide Abbildungen zeigen den gleichen Oberflächenbereich einer Lösung bei unveränderter Anordnung, lediglich entgegengesetzter Polung der Elektroden. Man kann einzelne Kristallindividuen von Abb. 12a und Abb. 12b wiedererkennen und feststellen, daß die Kristalle in dem Zeitraum von $\frac{1}{2}$ bis 1 Minute zwischen beiden Aufnahmen gewachsen sind. In Abb. 12a ist die untere Elektrode positiv, die obere negativ, in Abb. 12b umgekehrt. Bei Wiederholung des Versuches zeigt sich, daß die Kristallköpfe bei wachsenden Kristallen immer ein gegenüber der Lösung negatives Potential haben.

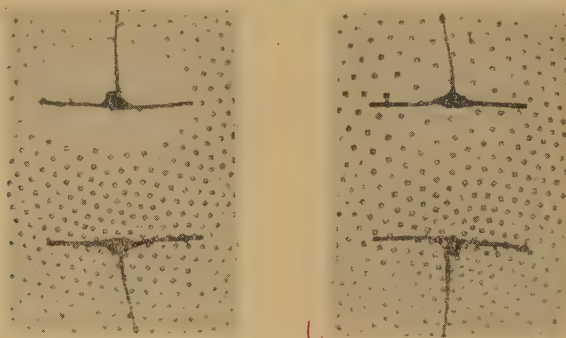


Abb. 12a, b. Wirkung äußerer elektrischer Felder.

Für Kristalle, die während der Auflösung wieder regelrechte Gitter bilden, gilt das oben Gesagte entsprechend, nur zeigt sich, daß das Ladungsvorzeichen umgekehrt ist. Versuche, einzelne ältere auf eine freie Lösungsoberfläche gesetzte Kristalle elektrisch zu beeinflussen, blieben ergebnislos, gleichgültig, ob die Kristalle während der Versuche weiterwuchsen oder sich lösten. Möglicherweise ist dieses negative Ergebnis nicht prinzipieller Natur.

2. Potentialdifferenz zwischen Kristall und Lösung

a) Nachweis einer Potentialdifferenz

Die Potentialdifferenz zwischen Kristall und Lösung läßt sich auch ohne Zuhilfenahme äußerer elektrischer Felder nachweisen. Bringt man nämlich eine mit der Flüssigkeit leitend verbundene Elektrode, z. B. eine feine Nadel, dicht über die Flüssigkeitsoberfläche, so versucht sich ein hier schwimmendes Kriställchen genau mit seinem Mittelpunkt unter die Nadel zu stellen.

b) Abhängigkeit der Potentialdifferenz von der Kristallgröße

Bei Schaltung einer meßbaren variablen Kompensationsspannung zwischen Elektrode und Lösung (Abb. 13), kann man die Umschlagsspannung ermitteln, bei der die Anziehung zwischen Kristall und Nadel in Abstoßung übergeht.

Diese Umschlagsspannung ist — wie aus Abb. 14 ersichtlich — der Kantenlänge des Kristalls proportional. Ihre Größe zeigt, daß es nicht möglich ist, die Aufladung durch Volta-Spannung zu erklären, wie es vielleicht naheliegen könnte. — Der Proportionalitätsfaktor unterscheidet sich für verschiedene Lösungen. Seine Abhängigkeit von Konzentration, Abkühlungsgeschwindigkeit,

usw. läßt sich aber schwer untersuchen, da aus meßtechnischen Gründen nur mit sehr langsam wachsenden Kristallen gearbeitet werden kann. — Die Umschlagspannung für sich lösende Kristalle hat umgekehrtes Vorzeichen und scheint etwa eine Größenordnung kleiner zu sein.

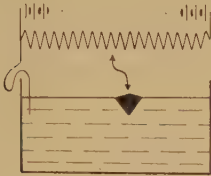
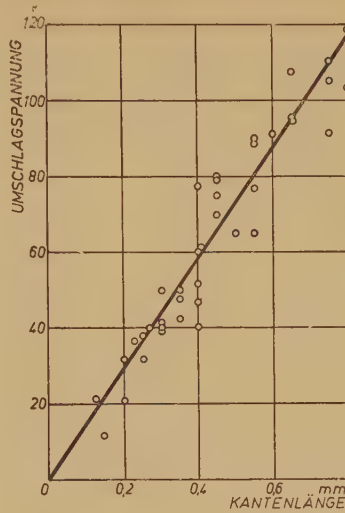


Abb. 13. Anordnung zur Bestimmung des Kristallpotentials

Abb. 14. Beziehung zwischen Kristallgröße u. „Umschlagpotential“



Das Umschlagpotential muß einer einfachen Überlegung zur Folge zwischen dem der Flüssigkeit und dem der Kristalle liegen. Es müssen nämlich, damit Gleichgewicht herrscht, sowohl Feldlinien von der Nadel zum Kristall als auch zur Flüssigkeit verlaufen. Man wird keinen allzu großen Fehler begehen, wenn man das Potential der Kristalle gleich dem doppelten Umschlagpotential setzt. Die Proportionalität zwischen linearer Kristallgröße und Potentialdifferenz führt zur Vermutung, daß die Ladung eines Kristalls mit dem Volumen, also der dritten Potenz der Kantenlänge wächst. (Quadratische Zunahme der Ladung mit der Kantenlänge, d. h. Proportionalität mit der Oberfläche, würde nur zur Aufrechterhaltung einer von der Kristallgröße unabhängigen Potentialdifferenz ausreichen.)

3. Vergebliche Versuche zur Ladungsmessung

Abb. 15 zeigt eine Elektrometeranordnung, mit der wir eine Aufladung der Kristalle während des Wachstums und der Auflösung verfolgen wollten: Ein einzelner Kristall wurde parallel zur c-Achse angebohrt und mit dem Elektrometer leitend verbunden. Die Kristallspitze tauchte in eine geerdete PE-Lösung, deren Konzentration und Temperatur so gewählt wurden, daß der Kristall sich zu Beginn des Experiments löste, später aber zu wachsen begann. Die für solche Versuche verwendeten Einkristalle waren aus wässrigen Lösungen gezüchtet worden und hatten durchschnittlich Kantenlängen von einigen Millimetern.

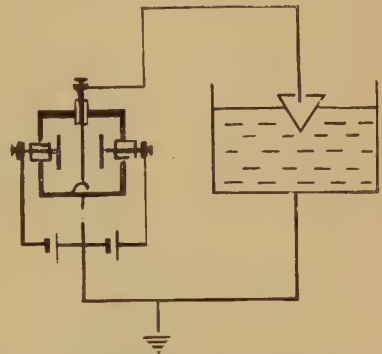


Abb. 15. Elektrometeranordnung zur Messung der Kristallladung

Die Erwartung, daß Ladungsänderungen der Kristalle und damit Änderung der Potentialdifferenz zwischen Kristallen und Lösung Elektrometerrausschläge bewirken würden, erfüllte sich nicht. Es zeigte sich kein meßbarer Effekt — vielleicht wegen der zu hohen Kapazität des Systems.

Bei einer Abänderung des Versuchs tauchten wir eine mit dem Elektrometerfaden verbundene Elektrode, z. B. einen Metallstab direkt in die Lösung. Wir konnten keinerlei mit der Bildung einer festen Kristallschicht auf dem eintauchenden Stabende einsetzende Aufladung beobachten. Das negative Ergebnis auch dieses Experiments ist wohl auf die ungenügende Isolation der Kristallschicht zurückzuführen.

4. Versuche zur Ermittlung des zeitlichen Aufladungsverlaufs

a) Prinzip der Messung

Die Ladungen eines Einzelkristalls sind aus zwei Gründen schwer meßbar: erstens weil die Kristalle Isolatoren sind, zweitens weil die Ladungen zu klein sind. Es mußte darum ein Versuch gemacht werden, indirekt weitere Aufschlüsse über den Mechanismus der Kristallaufladung zu bekommen. Den Experimenten liegt folgende Überlegung zugrunde: Kristalle, Lösung und Gefäß bilden, wenn das Gefäß isoliert aufgestellt und vor äußeren elektrischen Feldern abgeschirmt ist, ein abgeschlossenes elektrisches System, in dem die Summe der Ladungen zeitlich konstant sein muß. Die Kristalle können sich also beim Wachstum nur dann aufladen, wenn eine gleichgroße entgegengesetzte Ladungsmenge in die Lösung geht. Diese kann sich wegen der Leitfähigkeit der Lösung nur an den Grenzflächen zwischen Leiter und Isolator festsetzen, also an der Flüssigkeitsoberfläche, an den Berührungsstellen mit den Kristallen und auf dem metallischen Gefäß.

Ferner müssen gleich viele Feldlinien von den Kristallen zu der Abschirmung wie von der Abschirmung zum Gefäß verlaufen (Abb. 16) (denn es muß ja wegen der Abgeschlossenheit des Systems das Integral $\oint \mathbf{d}\mathbf{F}$ über eine ge-

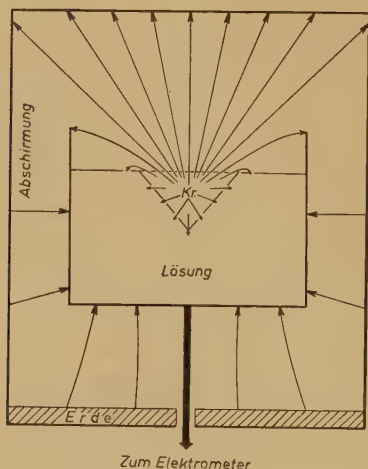


Abb. 16. Schematischer Feldverlauf.

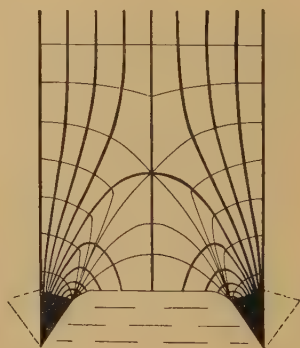


Abb. 17. Feld- u. Äquipotentiallinien zwischen zwei Kristallen im Luftraum

schlossene, Kristalle und Gefäß umfassende Fläche verschwinden). Gäbe es keine weiteren Feldlinien, die direkt von den Kristallen zur Lösung gehen, so ließe sich die Gesamtladung der Kristalle (oder eine ihr proportionale Größe) bestimmen. Das Feld zwischen Gefäßwand und Abschirmung erzeugt nämlich eine mit dem Elektrometer meßbare Potentialdifferenz, aus der sich bei Kenntnis der Kapazität des Systems die Ladung (mit entgegengesetztem Vorzeichen) berechnen ließe. Tatsächlich verläuft aber ein Teil der Feldlinien direkt von den Kristallen zur Lösung (an der Grenzfläche und im Luftraum). Z. B. wird das Feldlinienbild im Luftraum zwischen zwei Kristallen etwa dem in Abb. 17 dargestellten entsprechen. (Die in der Abb. 17 dünn angedeuteten Äquipotentiallinien sind aus zeichentechnischen Gründen nicht äquidistant).

Wenn die Beobachtung einer Elektrometeraufladung nach dem eben Gesagten auch keine quantitativen Schlüsse über die Größe der Gesamtaufladung oder auf das Verhältnis zwischen Ladung und Masse erlaubt, so lassen sich doch qualitative Ergebnisse über den Aufladungsverlauf erzielen.

b) Charakteristischer Verlauf der Aufladungen

Abb. 18 und Abb. 19 zeigen den charakteristischen zeitlichen Verlauf der Elektrometeraufladung und der Aufladegeschwindigkeit für zwei Lösungen gleicher Konzentration. Beide Lösungen kühlen sich während der Messung von 100° C (zur Zeit Null) auf Zimmertemperatur ab. Im Fall a wird die Kristallkeimbildung in keiner Weise willkürlich beeinflusst. Die Elektrometeraufladung setzt bei Kristallisationsbeginn langsam ein und nimmt dann so lange beschleunigt zu, bis die Kristalle an der Lösungsoberfläche zusammenwachsen. Danach verlangsamt sie sich und strebt allmählich einem Endwert zu.

Bei der Kristallisation der Lösung b wird zu den mit einem Pfeil angedeuteten Zeitpunkten eine die ganze Oberfläche bedeckende feste Kristallschicht in das Innere des Gefäßes hinuntergeschüttelt. Danach bilden sich sofort viele neue Kristallkeime, die Aufladegeschwindigkeit nimmt stark zu, um, nachdem sich erneut eine zusammenhängende Kristalldecke auf der Flüssigkeitsoberfläche gebildet hat, abzufallen. Die Maxima der Aufladegeschwindigkeit werden im allgemeinen nach jedem Schütteln kleiner, da sich die Konzentration der Lösung durch den Kristallausfall verringert und das Kristallwachstum langsamer erfolgt. Die geringe Höhe des ersten Maximums auf Abb. 19 erklärt sich daraus, daß sich anfangs nur wenig Kristallkeime gebildet haben.

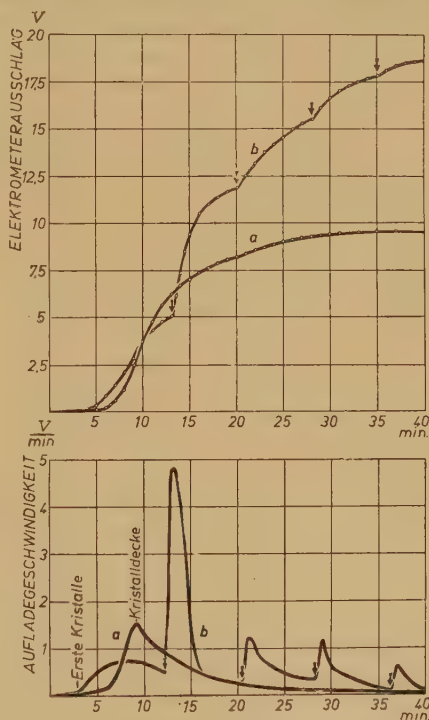


Abb. 18. Charakteristischer zeitlicher Verlauf von Elektrometernaufładungen

Abb. 19. Aufladegeschwindigkeiten

Eine strenge Reproduzierbarkeit der Kurven läßt sich nicht erreichen, weil die Anzahl der Kristallkeime nicht willkürlich vorherbestimmt werden kann.

Während im allgemeinen die beobachtete Elektrometeraufladung dauernd positiv ist, kann mitunter bei schlechter Gitterbildung — d. h. bei Zusammenlagerung der Kristalle trotz genügend freier Flüssigkeitsoberfläche — auch ein Ladungsrückgang beobachtet werden, der wohl auf eine Entladung der Kristalle zurückzuführen ist.

c) Aufladungsbeginn als Funktion der Konzentration

Die kleinste beobachtbare Aufladegeschwindigkeit war etwa $\frac{1}{20}$ V pro Minute. Die Elektrometeraufladung setzt mit Beginn der Kristallisation ein, manchmal, vor allem bei kleinen Konzentrationen, etwas verzögert. (Abb. 20). Diese Verzögerung erklärt sich aus der geringen Wachstumsgeschwindigkeit und der damit verbundenen langsamen Aufladung. Der Ladungszuwachs ist gegenüber dem Ladungsverlust infolge von Leitung gering. — Für eine bei 100°C gesättigte Lösung fallen Kristallisationsbeginn und Aufladungsbeginn zusammen.

d) Aufladegeschwindigkeit als Funktion der Konzentration

Trägt man die Geschwindigkeitshauptmaxima für verschiedene Aufladekurven der Art b in Abb. 18 als Funktion der Konzentration auf, so erhält man Abb. 21. Innerhalb der Meßgenauigkeit ist diese Geschwindigkeit unabhängig von der Lösungsmenge, denn bei den mit einem Doppelkreis bezeichneten Meßpunkten war die Lösungsmenge doppelt so hoch wie bei den einfach umkreisten Punkten.

e) Gesamtaufladung als Funktion der Konzentration

Der höheren Aufladegeschwindigkeit bei wachsender Konzentration entspricht auch eine mit der Konzentration zunehmende Gesamtaufladung. Abb. 22

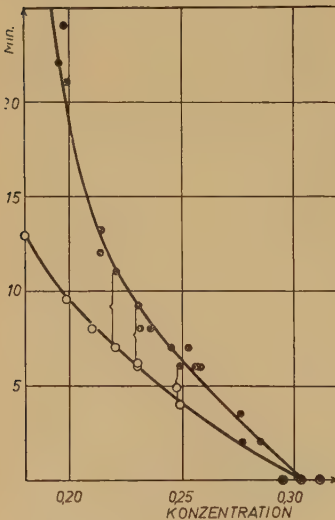


Abb. 20. Aufladungsbeginn als Funktion der Konzentration

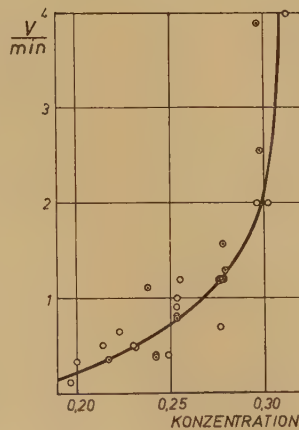


Abb. 21. Aufladegeschwindigkeit als Funktion der Konzentration

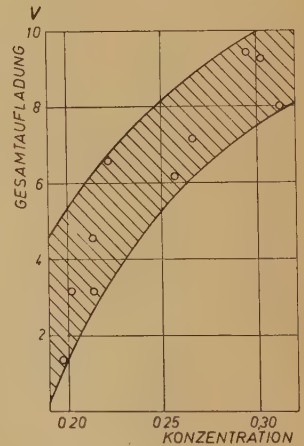


Abb. 22. Gesamtaufladung als Funktion der Konzentration

zeigt die Gesamtaufladung — gemessen 15 Minuten nach Kristallisationsbeginn — für Lösungen mit gleicher PE-Menge. Quantitative Schlüsse zwischen Ladung und Masse sind zwar nicht möglich, denn dazu wäre eine genaue Kenntnis des Kristallausfalls auf der Lösungsoberfläche in Abhängigkeit von der Zeit nötig. Immerhin wird deutlich, daß bei zunehmender Konzentration ebenso wie die in einer bestimmten Zeit ausgefallene Kristallmenge auch die Gesamtaufladung zunimmt, doch ist der Proportionalitätsfaktor zwischen Ladung und Masse — falls überhaupt eine so einfache Beziehung zwischen beiden Größen besteht — geschwindigkeitsabhängig.

VI. Geometrische Beobachtungen. Beziehungen zwischen Kristallgröße und -abstand

1. Beziehungen zwischen Kristallgröße und -abstand in einem Zeitpunkt für eine Lösung

Abb. 23 zeigt die Anordnung von PE-Kristallen unterschiedlicher Größe auf der Lösungsoberfläche. Da die Ursachen gegenseitiger Anziehung und Abstoßung hier dieselben sind wie im Falle gleich großer Kristalle, liegt es nahe, die Gitterbildung als einen Sonderfall einer allgemeineren für verschieden große Kristalle geltenden Anordnung anzusehen. Tatsächlich herrscht eine einfache statistische Gesetzmäßigkeit zwischen Kristallgröße und -abstand. (Unter Kristallgröße wird, wie schon erwähnt, die Kantenlänge verstanden). Die Entfernung je zweier Nachbarkristalle (von Mitte zu Mitte) wächst bei festgehaltener Größe s des einen Kristalls linear mit der Größe t des anderen. Beispiel eines solchen Zusammenhangs zeigt für eine Parametergröße s von 0,65 mm die Abb. 24 gemessen an Aufnahme Abb. 23.

Für alle Parameterwerte (Kristallgrößen) s zusammen erhält man eine Geradenschar. Der Ordinatenabschnitt jeder Geraden s stellt den extrapolierten Abstand des Kristalls der Größe s zu einem Kristall der Größe Null dar und hat einen endlichen Wert. Mißt man die Ordinatenabschnitte als Funktion der

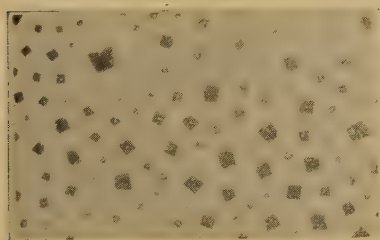


Abb. 23. Anordnung von Kristallen ungleicher Größe

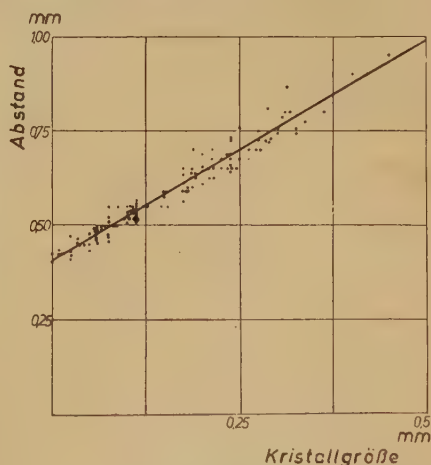


Abb. 24. Abstand von Kristallen einer Größe zu Nachbarkristallen verschiedener Größe

Parameter s , so ergibt sich eine Gerade, die natürlich identisch ist mit der untersten Geraden der Schar, nämlich derjenigen für den Parameterwert Null. Daß auch diese Gerade einen von Null verschiedenen Ordinatenabschnitt hat, bedeutet, daß auch zwei Kristalle der Grenzgröße Null noch einen endlichen Abstand voneinander haben.

Stellt man den Abstand γ zwischen zwei Nachbarkristallen nicht nur als Funktion des einen Nachbarn t bei festgehaltener Größe s des anderen dar, sondern bei Variation von s und t als Funktion beider: $\gamma(s, t)$, so muß diese Abstandsfunktion in s und t symmetrisch sein und darf sowohl für s als auch für t nur lineare Glieder haben. Sie hat also die Form:

$$\gamma(s, t) = a + b(s + t) + cs^2t \quad (a, b, c \text{ Konstanten})$$

$\gamma(s, t)$ stellt eine Fläche im dreidimensionalen Raum s, t, γ dar, deren Eigenschaften sich am einfachsten übersehen lassen, wenn man sie durch Parallelverschiebung der Achsen

$$s' = s + \frac{b}{c}, \quad t' = t + \frac{b}{c}, \quad \gamma' = \gamma - a + \frac{b^2}{c} \quad \text{in} \quad \gamma'(s', t') = cs't'$$

überführt. Sie stellt ein hyperbolisches Paraboloid dar und hat zwei aufeinander und auf der γ' -Ebene senkrecht stehende, sich im Nullpunkt schneidende Symmetrieebenen, die um 45° zum Koordinatensystem verdreht sind: $s = t$, $s = -t$.

Die Projektion der Kurven $\gamma' = \text{const.}$ auf die s', t' -Ebene ergibt die gleichseitigen Hyperbeln, deren Asymptoten die Koordinatenachsen sind. Im ursprünglichen Koordinatensystem ist der Mittelpunkt der Hyperbeln in den Punkt

$$\left(-\frac{b}{c}, -\frac{b}{c}\right) = (a, a) \text{ gerückt, wenn } -\frac{b}{c} = a \text{ gesetzt wird.}$$

Ein Hyperbelast zeigt, welche Paare von Kristallnachbarn aller möglichen Größen den gleichen Abstand voneinander haben. Natürlich braucht man nur Werte innerhalb des positiven Quadranten zu betrachten und auch hier nur Hyperbeläste mit einem Parameterwert (d. h. mit einem Abstand zwischen zwei Kristallen), der größer als a (d. h. dem Abstand zwischen zwei Kristallen der Größe Null) ist. Abb. 26 stellt die für Aufnahme, Abb. 23 geltenden Kurven glei-

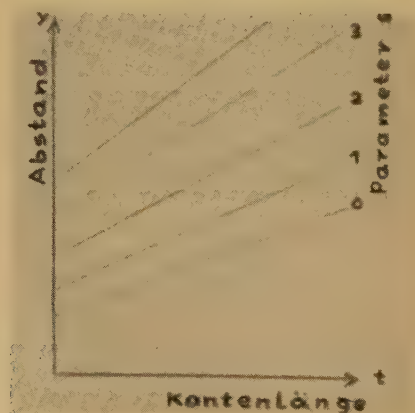


Abb. 25. Beziehung zwischen Kristallgröße und -abstand

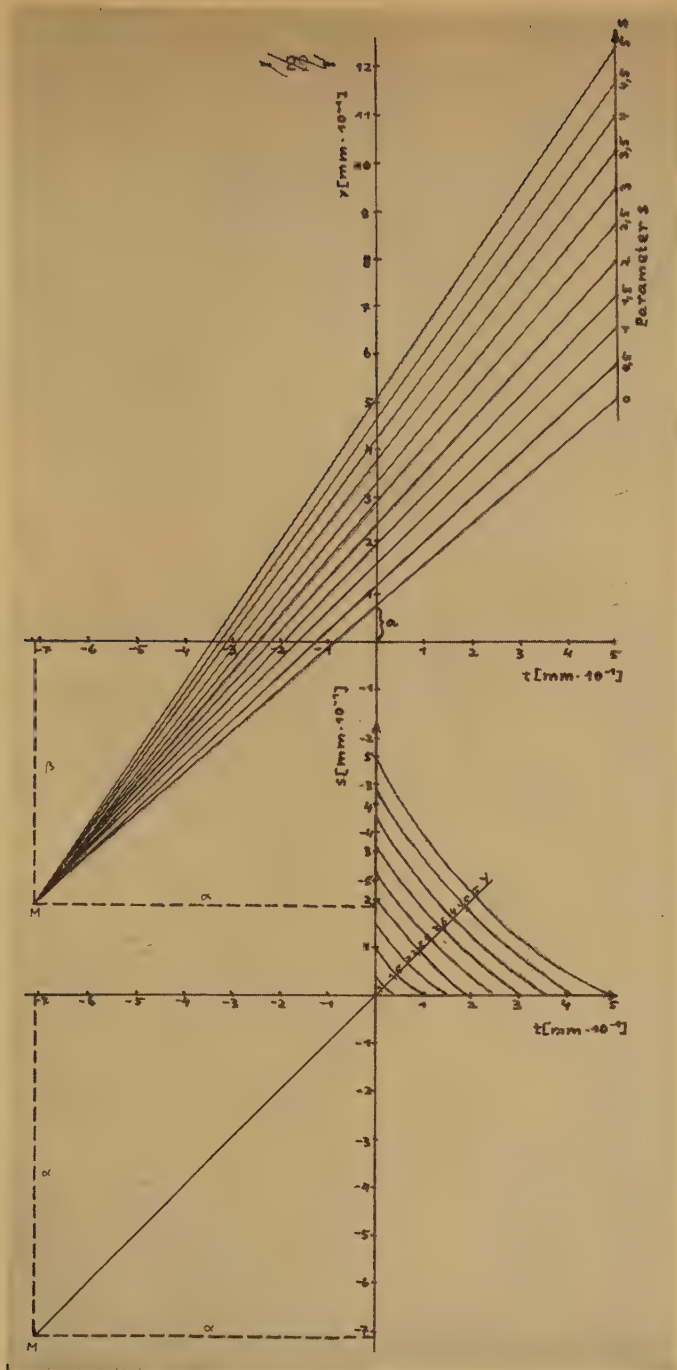


Abb. 26. Projektion der Kurven $\gamma = \text{const.}$ in die s - t -Ebene.

Abb. 27. Projektion der Kurven $s = \text{const.}$ in die γ - t -Ebene.

chen Abstands dar. Die Projektion der Kurven $s'=\text{const.}$ (oder $t'=\text{const.}$; wegen der Symmetrie in s' und t' braucht man nur einen Fall zu betrachten) in die $\gamma' t'$ -Ebene (bzw. in die $\gamma' s'$ -Ebene) ergibt ein Geradenbündel durch den Nullpunkt. Der Schnittpunkt (α, β) dieser Geraden hat im ursprünglichen Koordinatensystem die Koordinaten $(\alpha, \beta) = (\alpha - \frac{b}{c}, a - \frac{b^2}{c^2})$ und liegt erfahrungsgemäß stets im negativen Quadranten. Er wäre so deutbar, daß ein fiktiver Kristall der negativen Größe $-\frac{b}{c}$ zu Kristallen sämtlicher Größen den gleichen Abstand hat. Abb. 27 zeigt die speziell aus Abb. 23 gewonnenen Beziehungen. Dabei wurden erst möglichst gute Geraden durch die Meßpunkte für jede Parametergröße gelegt, ihre Ordinatenabschnitte auf Grund der zwischen ihnen geltenden Beziehungen in Einklang gebracht und ihre Steigung korrigiert, nachdem man α und β als Mittelwerte gewonnen hatte. Während die Fixierung einer Einzelgeraden unmöglich ist, läßt sich die Fehlergrenze bei Berücksichtigung des zwischen den Geraden geltenden Zusammenhangs wesentlich einschränken.

Durch den Schnittpunkt (α, β) und die Größe a ist die ganze Fläche festgelegt. Ihre Gleichung hat dann wegen

$$b = \frac{\beta - a}{\alpha} \quad \text{und} \quad c = \frac{a - \beta}{\alpha^2}$$

die Form:

$$\gamma(s, t) = a + b(s + t) + cst = \frac{a - \beta}{\alpha^2} (s - \alpha) (t - \alpha) + \beta$$

Sonderfall: Abstand zwischen Kristallen gleicher Größe als Funktion der Kristallgröße

Der Abstand zwischen Kristallen gleicher Größe wird durch: $\gamma(s) = \frac{a - \beta}{\alpha^2} (s - \alpha)^2 + \beta$ dargestellt, d. h. durch eine Parabel, deren Scheitel in M liegt und welche die Ordinatenachse in (O, a) schneidet. In Abb. 28, einer Wiederholung

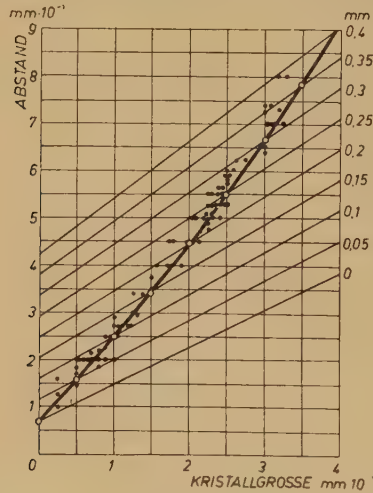


Abb. 28. Abstände zwischen Kristallen gleicher Größe

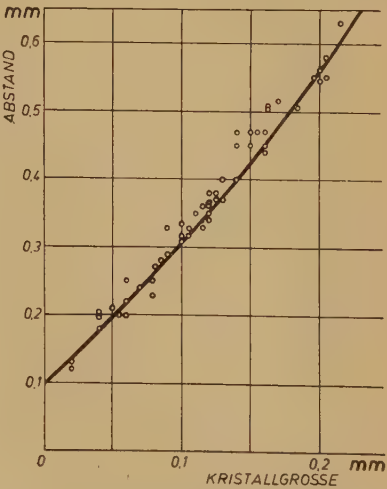


Abb. 29. Zeitliche Konstanz der Abstandsfunctionen bei ausreichender Ausbreitungsmöglichkeit

von Abb. 27 ist dies die Kurve, welche die Punkte gleicher Parameterwerte s und Abszissenwerte t (mit Kreisen markiert) verbindet. Außer dieser nach Kenntnis des Geradensystems gewonnenen „theoretischen“ Kurve sind die Punkte einer speziellen Meßreihe für $s = t$ eingetragen. Die gute Lage der Meßpunkte auf der Kurve ist eine willkommene Prüfungsmöglichkeit der Meßgenauigkeit.

2. Zeitabhängigkeit der Beziehungen

a) Zeitabhängigkeit bei genügend freier Flüssigkeitsoberfläche

Solange den Kristallen für ihre Ausbreitung genügend freie Flüssigkeitsoberfläche zur Verfügung steht, scheint der Gleichgewichtsabstand zwischen Kristallen gleicher Größe zeitlich konstant zu bleiben (und damit die Lage des gesamten auf Seite 28 beschriebenen Geradensystems). Die in Abb. 29 wiedergegebenen Abstände wurden in Zeiträumen von einigen Minuten gemessen (zum Teil an den gleichen inzwischen auf das mehrfache Volumen angewachsenen Kristallen).

Folgerung aus 1 und 2a: Durchdringen großer Kristalle

Bleiben die Abstands-Größe-Beziehungen zeitlich konstant, so muß das Kristallwachstum eine dauernde Umordnung der Kristalle verursachen. Hat nämlich in einem Augenblick jeder Kristall zu seinen Nachbarn die vorgeschriebene Distanz, so ist kurze Zeit später das Gleichgewicht bereits gestört wie folgendes Beispiel zeigt:

Gegeben seien ein Kristall der Größe 3 und zwei seiner Nachbarn der Größe 1 und 5. Das Wachstum erfolgt, wie man aus photographischen Aufnahmen ersehen kann, die in gleichen Zeitintervallen gemacht wurden, jedenfalls in kleinen Zeiträumen so, daß die Kanten um absolut gleiche Beträge pro Zeiteinheit wachsen. Nach einiger Zeit haben die Kristalle dann die Größe 2, 4 und 6. Die Änderung des zugehörigen Gleichgewichtsabstandes wird, wie aus Abb. 30 ersichtlich, beim großen Kristall größer als beim kleinen. Der Platzanspruch nimmt also beim großen Kristall rascher zu als beim kleinen. In Übereinstimmung mit dieser Überlegung wurde tatsächlich beobachtet, daß größere Kristalle sich durchdrängen durch die Schar der klei-

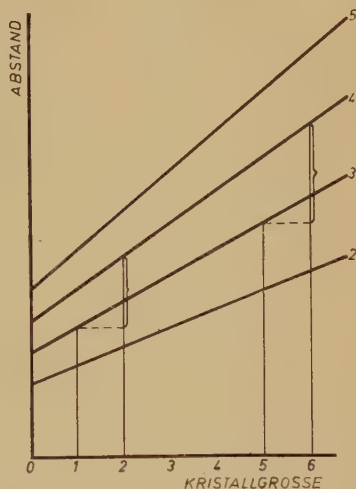


Abb. 30. Schnellere Ausbreitung großer Kristalle

neren in Gebiete, die noch nicht mit Kristallen besetzt sind. Abb. 31 enthält eine Serie von Aufnahmen, die in Zeitintervallen von etwa 15 Sek. gemacht wurden. Man sieht, wie z. B. der mit einem Pfeil bezeichnete Kristall sich nach rechts oben durchdrängt.

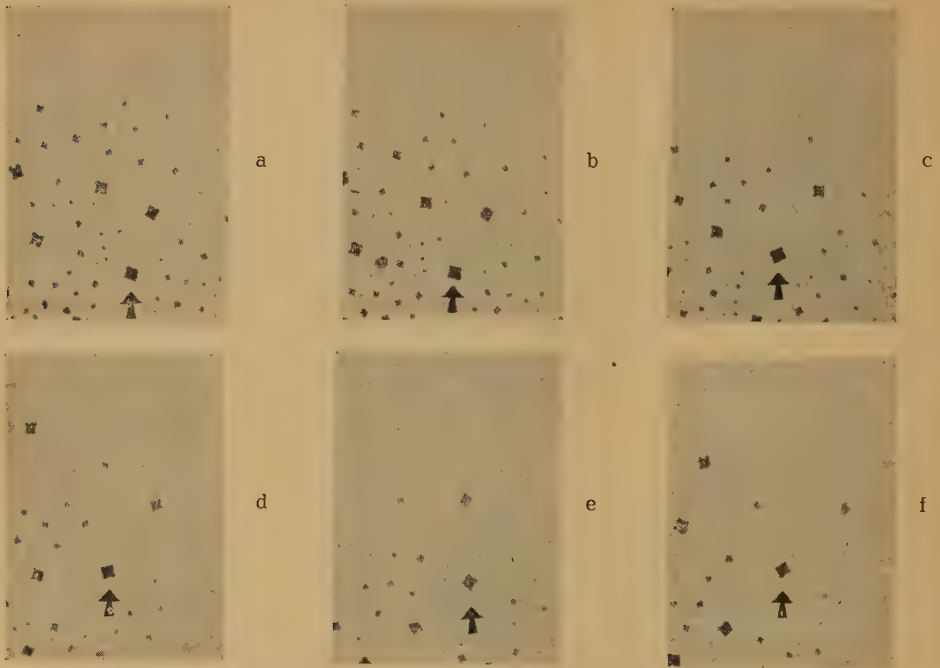


Abb. 31. Durchdringen großer Kristalle in kristallfreie Gebiete.

b) Zeitabhängigkeit bei nicht genügend freier Flüssigkeitsoberfläche

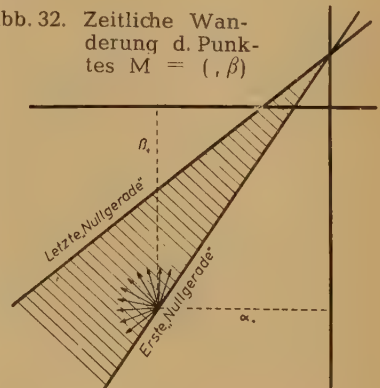
Steht den Kristallen keine genügend große Fläche zur Verfügung, so ändern sich die Abstandsfunktionen in folgender Weise:

1. Die Steigung aller Geraden und damit auch der für die Kristallgröße Null nimmt zeitlich ab (d. h. die Kristalle rücken zusammen).

2. Die Größe a (also der Abstand zweier Kristalle der Grenzgröße Null) bleibt annähernd konstant oder verringert sich nur sehr langsam.

Aus 1. und 2. folgt, daß der Schnittpunkt M aller Geraden seine Koordinaten (α, β) zeitlich verändert. Denn M muß ja irgendwo auf der untersten Geraden liegen, welche sich ihrerseits aber um den Punkt (O, a) dreht. In welche Richtung der Punkt M wandert, ist nicht leicht ersichtlich. Auf jeden Fall muß

Abb. 32. Zeitliche Wanderung d. Punktes $M = (\alpha, \beta)$



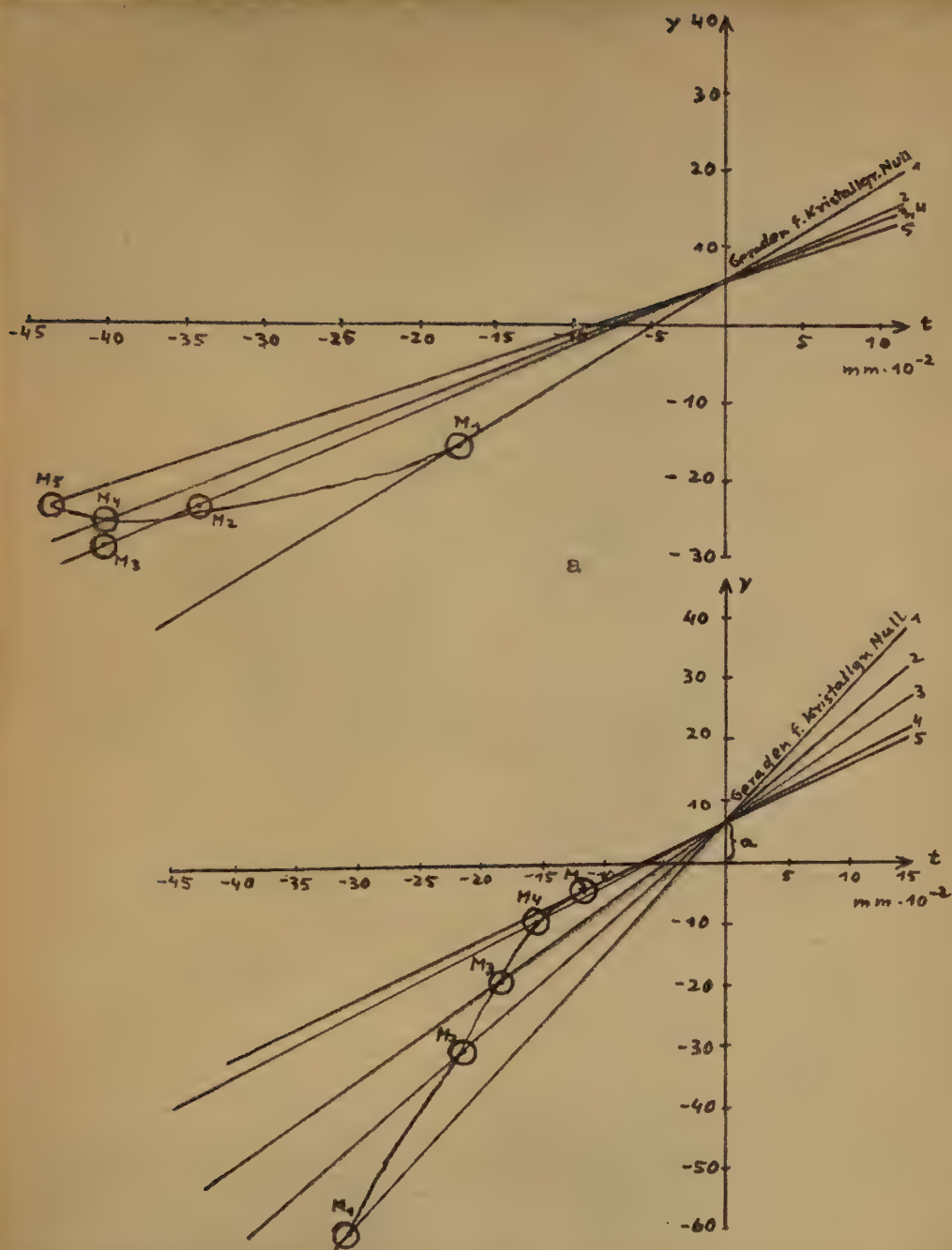


Abb. 33. Zeitliche Wanderung des Punktes M.

er von der Geraden für den Parameter Null des zeitlich ersten Zustandes über die „Nullgeraden“ der folgenden Zustände auf die „Nullgerade“ des letzten Zustandes laufen (Abb. 32). Die tatsächliche Wanderung von M, welche für zwei Lösungen gemessen wurde, zeigt Abb. 33a und b. Daß die Punkte nicht auf monoton verlaufenden Kurven wandern, liegt zum Teil an der Meßungenauigkeit, zum Teil daran, daß nicht immer die zeitliche Veränderung des gleichen Bildausschnittes gemessen werden konnte.

3. Kristallabstände in verschiedenen Lösungen zu einem Zeitpunkt

Auf Abb. 34a und b sind Oberflächen verschiedener Lösungen mit Kristallen ungefähr gleicher Größe abgebildet. Ein Vergleich der entsprechenden Abstände zeigt, daß der Abstand zwischen zwei Kristallen nicht allein durch deren Größe bestimmt wird, sondern daß noch andere Einflüsse in die Beziehungen eingehen müssen (Wachstumsgeschwindigkeit, Leitfähigkeit usw.).

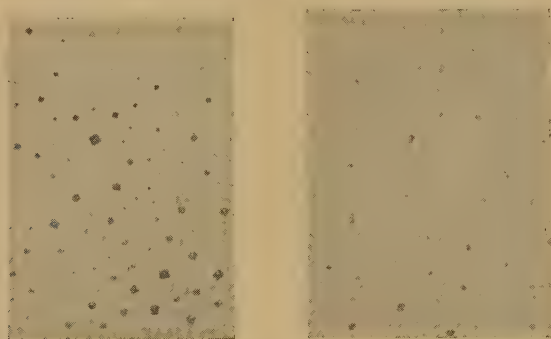


Abb. 34. Kristallabstände bei verschiedenen Lösungen.

4. Einschränkungen und Kritik zu Abschnitt 1 und 2

a) Kreissymmetrie des Feldes

Sowohl die hexagonale Gitterbildung als auch die allgemeineren oben beschriebenen Abstand-Größe-Beziehungen setzen ein kreissymmetrisches Feld voraus. Bis in welche Nähe an die Kristalle diese Kreissymmetrie erhalten bleibt, zeigen die Abbildungen 35a und b. Auf Abb. 35a bildet ein großer Kri-

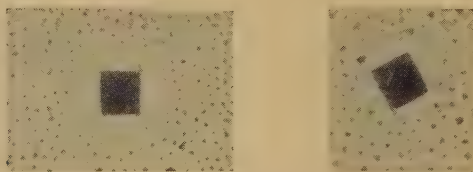


Abb. 35a Kreisrunder Hof um großen Kristall
b Deformation des Kreises in großer Kristallnähe.

stall einen nahezu kreisrunden Hof um sich, in den keines der kleinen Kriställchen, die ihn umgeben, eindringen kann. Auf Abb. 35b ist der Kreis dagegen schon in einer der Form des großen Kristalls angepaßten Weise deformiert.

Die in Abschnitt 2 geschilderten Zusammenhänge können also nicht bis zum Zusammenwachsen der Kristalle gelten. Schließlich muß ja auch a abnehmen und der Punkt M ins Unendliche wandern ($t = 2\gamma \longrightarrow \infty$).

b) Konkurrenz der verschiedenen geometrischen Forderungen

Die Gesetze für die Kristallordnung können außer im Fall gleichgroßer Keime grundsätzlich nur näherungsweise gelten, da der Abstand zwischen zwei Nachbarkristallen nicht nur durch die von ihnen ausgehenden Kräfte bestimmt ist, sondern auch durch die Kristalle der näheren Umgebung beeinflusst wird. Abb. 36 zeigt z. B. einige große Kristalle, die unregelmäßig in einem

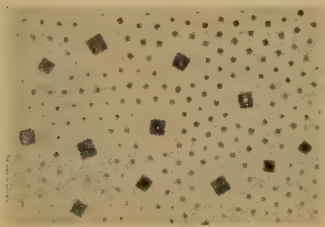


Abb. 36. Deformation der Kreise durch Besetzung von Gitterplätzen.

aus kleinen Kriställchen bestehenden Gitter verstreut sind. Die Kriställchen der Umgebung müßten sich einerseits kreissymmetrisch um die großen Kristalle anordnen, andererseits aber ihre Gitterplätze einnehmen. Da beide Forderungen unvereinbar sind, stellt die tatsächliche Lage der Kristalle einen Kompromiß dar.

c) Wachstumsgeschwindigkeit

Es erhebt sich die Frage, ob die Kristalle wegen der in Abschnitt 2a erwähnten dauernden Umordnung überhaupt „quasistatische“ Gleichgewichtszustände einnehmen oder ob das Wachstum zu schnell erfolgt. Letzteres mag mitunter der Fall sein, jedoch ist ein großer Teil der Beobachtungen bei sehr kleiner Wachstumsgeschwindigkeit gemacht, so daß jeder Kristall Zeit zur Einnahme seiner Gleichgewichtslage hatte.

5. Anordnungsverschiebungen im Gitter bei nicht vorhandener Kreissymmetrie

Wie auf Seite 5 erwähnt, trifft für Kristalle einheitlicher Größe nach Parallelstellung der Kanten eine Deformation des früheren hexagonalen Gitters ein: Von den drei ursprünglich gleichberechtigten Richtungen wird jetzt eine ausgezeichnet. Der Schnittwinkel zwischen ihr und den jetzt untereinander gleichberechtigten anderen Richtungen beträgt nicht mehr 120° . Dabei können zwei Fälle eintreten wie aus Abb. 37 ersichtlich ist. Hier sind Mittelwerte für die Abstände in den drei Richtungen für einige Lösungen zusammengestellt. In Fall I (vgl. Tabelle) sind die Kristallkanten um 45° gegen die durch Spiegel-

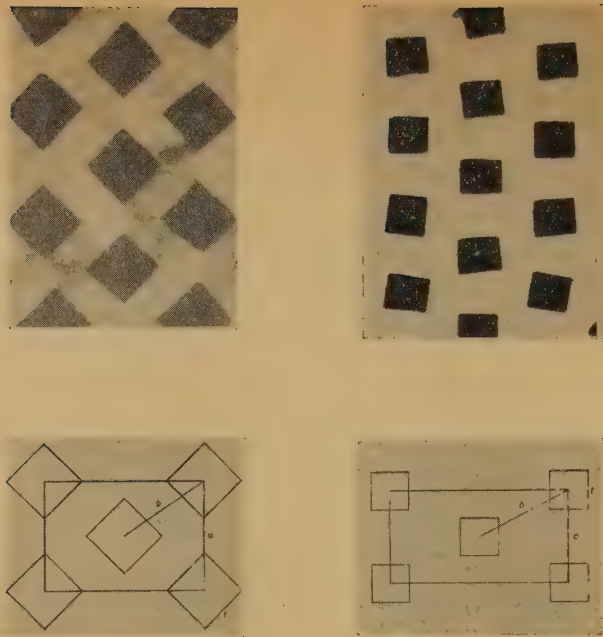


Abb. 37. Gittertypen für parallelgestellte Kristalle.

ebenen ausgezeichnete Richtung gedreht. Der Abstand von Mitte zu Mitte ist in dieser Richtung größer als in den übrigen. In Fall II stehen die Kristallkanten parallel zur ausgezeichneten Richtung, während der Abstand kleiner als in den beiden anderen Richtungen ist. In beiden Fällen handelt es sich um die Symmetriegruppe C_{mm} , und beide Fälle sind ein Kompromiß zwischen der Möglichkeit gleichen Abstandes von Kristallmitte zu Kristallmitte, also dem hexagonalen Gitter der Flächensymmetrie C_{6mm} und der Möglichkeit gleichen Abstandes in allen Richtungen von Kante zu Kante (kürzeste Entfernung). Das Verhältnis zwischen den Kristallabständen in der ausgezeichneten und den beiden anderen Richtungen weicht um so mehr vom Wert eins ab, je kleiner das Verhältnis zwischen Abstand und Kristallgröße ist (Abb. 38). Wird dieses Verhältnis zu klein (kleiner als etwa 1,5), so hört die Regelmäßigkeit der Anordnung allmählich überhaupt auf. Ist das Verhältnis größer als 3,5 bis 4, so haben wir die hexagonale Gitteranordnung mit beliebigen Kantenrichtungen vor uns.

Tabelle

Kristallgröße in mm	Mittelwerte in den drei Richtgn. in mm			Abstandsdifferenz zw. ausgezeich- neter u. d. anderen Richtgn.	Fall
0,20	0,384	0,408	0,408	0,024	II
0,30	0,820	0,762	0,770	0,052	I
0,40	0,676	0,706	0,720	0,036	II
0,40	0,740	0,656	0,627	0,074	I
0,44	0,826	0,724	0,712	0,108	I
0,46	0,798	0,736	0,734	0,063	I

T a b. Gitterabstände in den verschiedenen Richtungen

Ein dem tetragonalen Habitus der Kristalle entsprechendes Gitter der Symmetrie P4mm (Abb. 39) ist wahrscheinlich instabil und bisher nicht beobachtet, während es wohl vom Zufall abhängt, welcher der stabilen Fälle I und II eintritt. Beide können sich in einer und derselben Lösung an verschiedenen Stellen finden.

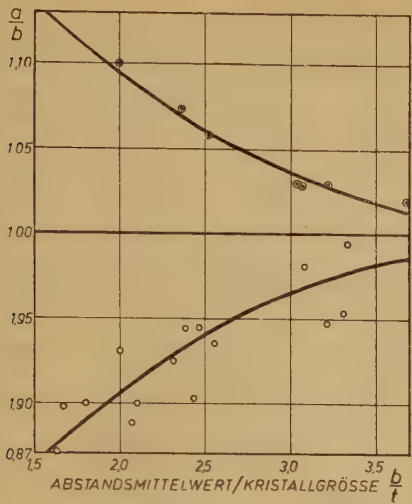


Abb. 38. Verhältnis der Abstände in der ausgezeichneten Richtung und in den anderen Richtungen

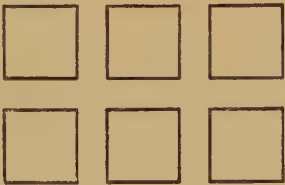


Abb. 39. Gittersymmetrie P4mm.

B. Diskussion

I. Literaturüberblick über verwandte Erscheinungen

Während eine Gitterbildung nur beim PE beobachtet worden ist, wurden elektrische Aufladungserscheinungen makroskopischer Natur bei der Kristallisation — meist aus der Schmelze — mehrerer dielektrischer Substanzen wie: Naphtalin, Benzol, Stearinsäure, Colophonium, Carnauba-Wachs usw. von Ribeiro³⁾ und seiner Schule untersucht. Alfrey und Gill⁴⁾ sowie Workman und Reynolds⁵⁾ erklären die Gewitterelektrizität und die Aufladung von Hagel und Schnee als Folge des gleichen Effekts beim Wasser. Ribeiro kommt bei seinen Arbeiten zu folgenden Ergebnissen:

Die elektrischen Aufladungen sind eine Folge des Phasenwechsels im Dielektrikum. Befindet sich ein Dielektrikum zwischen den Platten eines Kondensators teilweise in festem, teilweise in flüssigem Zustand und findet ein Phasenwechsel an der Grenzfläche statt, so wird ein elektrischer Strom erzeugt. Dieser in der „thermodielektrischen Zelle“ hervorgerufene Strom kann durch die Aufladung eines mit den Kondensatorplatten verbundenen Elektrometers zeitlich beobachtet und gemessen werden, falls die Kapazität des Gesamtsystems bekannt ist. Die Stromrichtung hängt für eine bestimmte Substanz nur von der Richtung des Phasenwechsels ab. Der ganze Vorgang ist reproduzierbar, das Zeit-

integral über die Stromstärke Null, wenn das System wieder in seinen Anfangszustand gebracht wird. Falls die Kristallisation bzw. das Schmelzen isotherm ausgeführt wird, sind Stromstärke und Geschwindigkeit proportional

$$i = k \frac{dm}{dt}.$$

Die Konstante k hängt von den geometrischen Dimensionen der „dielektrischen Zelle“ und vom Dielektrikum ab.

Die erzeugte Gesamtladung ist demnach proportional der Masse, die von einer Phase des Dielektrikums in die andere Phase überführt wird:

$$Q = \int_1^2 i dt = k (m_2 - m_1).$$

Für verschiedene Dielektrika unterscheidet sich die thermodielektrische Konstante sowohl in der Größe als auch im Vorzeichen.

Ribeiro glaubt, daß der thermodielektrische Effekt sich nicht auf eine bestimmte Anzahl von Stoffen beschränkt, sondern im Gegenteil einen allgemeinen Charakter hat, da alle untersuchten Dielektrika ihn in mehr oder minder starker Ausprägung zeigen. Die thermodielektrische Konstante hat für jede Substanz einen in Größe und Vorzeichen festen Wert und kann evtl. zur Charakterisierung chemischer Eigenschaften benutzt werden.

Ähnlich wie bei der Kristallisation aus der Schmelze entstehen elektrische Ladungen auch bei der Kristallisation aus der Lösung. Diesbezügliche Untersuchungen wurden in der Ribeiro'schen Schule mit Naphtalin in den Lösungsmitteln Alkohol, Äther, Toluol und Benzol angestellt. Die Ladungen, die sich an einer luftgekühlten Elektrode niederschlugen, welche in die etwas über Sättigungstemperatur befindliche Lösung getaucht war, konnten mit Hilfe eines Elektrometers gemessen werden. Die Elektrode darf nach Bildung einer Kristallschicht nirgends mehr direkten Kontakt mit der Lösung haben. Neue Arbeiten der Ribeiro'schen Schule beschäftigen sich damit, die Ladungen, die sich bei der Kristallisation von Naphtalin aus einer Toluollösung gebildet haben, durch Auflösung des Naphtalins in anderen Lösungsmitteln zu befreien und zu messen.

Workmann, Reynolds und Schaeffer⁶⁾ stellten fest, daß beim Frieren des Wassers Beimengungen ionisierter Substanzen die elektrische Aufladung des Eises wesentlich beeinflussen. Daraufhin von Ribeiro angestellte Versuche mit besonders reinem mehrmals umkristallisierten Naphtalin zeigen aber, daß Verunreinigungen zwar die Bildung elektrischer Ladungen fördern oder beeinträchtigen können, daß aber der thermodielektrische Effekt eine einfache Folge des Phasenwechsels der reinen Substanz ist.

Rodrigues, ein Schüler Ribeiros, stellt fest, daß der Winkel zwischen Kristallachse und Phasengrenze eine Rolle für die Größe des thermo-dielektrischen Effektes spielt.

II. Vergleich zwischen den Kristallisationserscheinungen beim PE und denen anderer Substanzen

Für die Kristallisationsversuche mit PE lassen sich nicht die gleichen Versuchsbedingungen herstellen wie für die von der Ribeiro'schen Schule untersuchten Substanzen. Ribeiros quantitativen Ergebnisse gelten für die Kristalli-

sation verschiedener Substanzen aus der Schmelze. Bei seinen wenigen Kristallisationsversuchen aus einer Lösung kann er im Gegensatz zu uns als Lösungsmittel Isolatoren verwenden. (Bei uns z. B. blieb wegen der Leitfähigkeit der Lösung der Elektrometerversuch mit einer in die Lösung getauchten Elektrode ergebnislos). Trotzdem zeigen die Kristallisationserscheinungen beim PE mit denen anderer — in den oben angeführten Arbeiten — untersuchter Substanzen in folgenden Punkten qualitative Ähnlichkeit:

1. Es treten als Folge des Kristallwachstums elektrische Ladungen durchweg einheitlichen Vorzeichens auf.

2. Die Messung der Kristallpotentiale führte zur Vermutung, daß es sich auch beim PE um eine homogene Raumladung handelt.

Auch die Elektrometerversuche zeigen, daß die Ladung mit der Kristallmasse wächst. Ob Proportionalität oder ein komplizierterer Zusammenhang zwischen beiden Größen besteht, läßt sich allerdings nicht entscheiden. In Übereinstimmung damit steht zwar die Tatsache, daß im Zeitintervall beschleunigter Elektrometeraufladung auch die Kristallmasse beschleunigt wächst. (Z. B. zeigte die Ausmessung von Kristallen einer Aufnahmeserie, daß die Kristallkantenlänge linear mit der Zeit, die Kristallmassen also mit der dritten Potenz wachsen.) Doch sind noch keine weiteren Versuche angestellt worden, die einen funktionalen Zusammenhang zwischen Kristallwachstum und Elektrometeraufladung liefern.

In Widerspruch zur Annahme eines linearen Zusammenhangs zwischen Ladung und Masse scheint allerdings der Rückgang der Geschwindigkeit nach dem Zusammenwachsen der Kristalle zu stehn. Doch läßt sich dieser Widerspruch vielleicht auf folgende Weise lösen:

- a) Auch die Wachstumsgeschwindigkeit der Kristalle nimmt mit der Zeit ab.
- b) Die Größe des Elektrometer-Ausschlags ist nicht einfach der Ladungsmenge proportional, sondern vom Prozentsatz der Feldlinien abhängig, die zum geerdeten Käfig führen. Während ein Teil der Feldlinien, die von den Kristallen in den Luftraum treten, zur Flüssigkeit verlaufen, solange noch freie Lösungsoberfläche vorhanden ist, müssen diese Feldlinien zum Faradaykäfig abgedrängt werden, wenn die Kristalle ihre Zwischenräume verringern und zusammenwachsen. Die in dieser Zeit zunehmende Aufladegeschwindigkeit ist also nicht nur durch einen starken Ladungszuwachs bedingt, sondern auch durch eine Richtungsänderung der Feldlinien. Nach dem Zusammenwachsen aller Kristalle kann dieser Scheineffekt nicht mehr beobachtet werden, so daß die Aufladung sich scheinbar verlangsamt.
- c) Die Kristalle können, wenn ihnen keine freie Oberfläche mehr zur Verfügung steht, nur noch ins Innere der Lösung wachsen. Je tiefer aber die Ladung sitzt, umso mehr der von ihr ausgehenden Feldlinien verlaufen direkt zur Lösung, umso weniger können also in den Luftraum treten. Außerdem wird die verhältnismäßig große Berührungsfläche einen Ladungsverlust durch Leitung zur Folge haben.

3. Auf jeden Fall geht in die Beziehungen zwischen Ladung und Masse die Geschwindigkeit insofern ein, als bei zunehmender Geschwindigkeit auch das Ladungs-Masse-Verhältnis wächst. Diese Tatsache stimmt mit den Beobachtun-

gen von Alfrey und Gill bei der Kristallisation von Eis überein. Sie ist dadurch zu erklären, daß bei geringer Wachstumsgeschwindigkeit ein größerer Teil der gebildeten Ladung durch Leitung neutralisiert wird.

4. Unsere Beobachtungen, daß Verunreinigungen sowie der Zusatz von Säuren die Gitterbildung zu beeinflussen scheinen, sind analog zu denen anderer Autoren.

III. Deutungsmöglichkeiten

In allen beobachteten Fällen läßt sich das Auftreten von Ladungen bei der Kristallisation einer Substanz durch eine elektrische Doppelschicht erklären, die sich mit dem Phasenwechsel verschiebt und entweder eine Raumladung oder eine Ausrichtung von Dipolmolekülen zur Folge hat. Wir neigen im Fall des PE zur ersten Auffassung.

1. Entstehung einer homogenen Raumladung

Man könnte sich den Mechanismus der Aufladung so vorstellen, daß die Ladungen an der Grenze Kristall-Lösung entstehen und beim Weiterwachsen der Kristalle im Kristallinneren „einfrieren“. Für diese Annahme spricht auch die Tatsache, daß die Kristalle recht gute Isolatoren sind.

Die „Ladungsumkehr“ bei Auflösung von PE-Kristallen läßt sich auf folgende Weise deuten: Die Kristalle, die sich während des Wachstums negativ aufgeladen haben, bilden allmählich mit den Ionen der Luft eine elektrische Doppelschicht und wirken vor der Auflösung nach außen elektrisch neutral, da keine Feldlinien mehr in den Luftraum austreten. Bei der Auflösung gehen die noch vorhandenen Raumladungen in Lösung und bewirken eine gegenüber den Kristallen negative Aufladung der Lösung.

2. Deutungsmöglichkeit nach Groß⁷⁾

Groß hat unter der Annahme, daß die elektrische Doppelschicht durch eine Differenz in der Durchlässigkeit für positive und negative Ladungsträger an der Phasengrenze zustande kommt — also unter der Annahme einer semipermeablen Wand für Ladungsträger verschiedenen Vorzeichens — versucht, die räumliche Aufladung im Kristall zu berechnen. Er kommt dabei zu dem Ergebnis, daß die Anzahl der pro Zeiteinheit und pro Flächeneinheit durch die semipermeable Wand hindurchtretenden Ladungsträger sich schon während des Wachstums verringert und schließlich Null wird. Dies Ergebnis stimmt mit unserer Beobachtung überein, nach der sich die Elektrometeraufladung allmählich verlangsamt, steht aber in Widerspruch zu den Ribeiro'schen Messungen, nach denen Ladung und Masse proportional sind.

3. Deutungsversuche aus der Kristallstruktur

Eine Erklärung des thermo-dielektrischen Effekts aus der speziellen Kristallstruktur scheint bisher noch in keinem einzigen Fall gelungen zu sein.

Die Kristallstruktur des PE ist von Llewellyn, Cox und Goodwin⁸⁾ geklärt worden. Die Anordnung des PE-Moleküls $C(CH_2OH)_4$ ist aus Abb. 40 ersichtlich. Ein zentrales C-Atom (schraffiert) ist von vier CH_2 -Gruppen umgeben, die sich an den Ecken eines regulären Tetraeders befinden. Jede Hydroxyl-Gruppe ist an eine CH_2 -Gruppe so gebunden, daß der Winkel zwischen $C-CH_2$ und CH_2-OH

nahezu tetraedrisch ist und daß die vier Hydroxyl-Gruppen die Ecken eines Quadrats bilden. PE kristallisiert in der Raumgruppe $J4$ und bildet ein Schichtgitter (daher die leichte Spaltung parallel (001)). Die Moleküle sind durch Wasserstoffbindungen in den 002-Ebenen aneinander gekettet. Die Struktur der einen Schicht zeigt Abb. 41. Die kürzesten Verbindungen zwischen den O-Atomen sind gestrichelt eingetragen. Die makroskopischen Kristalle, quadratische Pyramiden, bestehen aus Vierlingen, deren Grenzflächen parallel der (110)-Ebene verlaufen. Es handelt sich um Verzwillichung nach der (001)-Ebene: Die Lage der Moleküle in zwei Zwillingskristallen unterscheidet sich somit nur dadurch, daß diese zur (001)-Ebene spiegelbildlich liegen. Die Wasserstoffbrücken setzen sich also von einem Zwilling zum anderen ungestört fort.

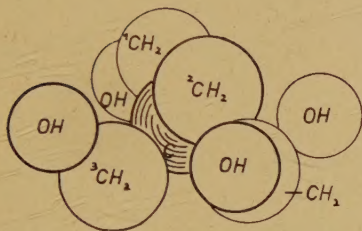


Abb. 40. PE Molekül.

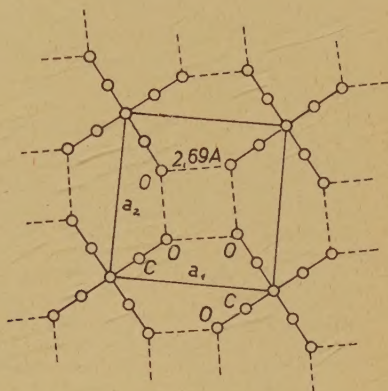


Abb. 41. PE Struktur.

Bei einem Versuch, den elektrischen Aufladungsmechanismus bei Wachstum und Lösung durch ungesättigte Valenzen am Rande des Kristalls zu erklären, stößt man auf Widersprüche.

Zusammenfassung

Bildung und Wachstum von PE-Kristallen auf der Oberfläche einer durch Temperaturrückgang übersättigten wässrigen Lösung gehen mit einer gesetzmäßigen geometrischen Anordnung einher. Für eine vorgegebene Lösung wird der Abstand zwischen zwei benachbarten Kristallen durch eine einfache Funktion beider Kristallgrößen bestimmt. Insbesondere bilden Kristalle einheitlicher Größe ein zweidimensionales hexagonales oder rhombisch c-flächenzentriertes Gitter. Welcher von beiden Fällen eintritt, wird durch das Verhältnis zwischen kürzester Gittertranslation und Kristallkantenlänge bestimmt.

Die stabilen Gleichgewichtsabstände werden durch die zwischen den Kristallen wirkenden anziehenden Kapillarkräfte und die abstoßenden elektrostatischen Kräfte bewirkt. Letztere kommen durch die Aufladung der Kristalle während des Wachstums zustande. Elektrische Aufladungserscheinungen als

Folge des Phasenwechsels sind schon bei der Kristallisation anderer Substanzen von andern Autoren festgestellt worden, während eine regelmäßige Anordnung bisher nur bei PE-Kristallen beobachtet werden konnte.

Meinen verehrten Lehrern, Herrn Professor Dr. M. Renninger und Herrn Professor Dr. C. Hermann, sei an dieser Stelle herzlichst gedankt für die zahlreichen Anregungen und Förderungen, die sie mir zuteil werden ließen. Auch der Firma E. Leitz und Herrn W. Freund möchte ich meinen Dank dafür aussprechen, daß sie mir durch Bereitstellung einer photographischen Apparatur die wiedergegebenen Mikroaufnahmen und den geometrischen Teil der Arbeit ermöglichten. Nicht zuletzt danke ich Herrn Professor Dr. B. Groß für das meiner Arbeit entgegengebrachte Interesse.

Literaturverzeichnis

- ¹⁾ Bragg, L. u. J. F. Nye, Naturwiss. **34**, 328 (1947).
- ²⁾ D'Ans, J. u. E. Lax, Taschenbuch f. Chemiker u. Physiker, S. 547, Springer-Verlag, 1949. Originalliteratur nicht angebbbar.
- ³⁾ Ribeiro, J. C., An. Acad. Brasil. Ci. XXII, 2, 325 (1950) und Novas Técnicas de Pesquisa em Física S. 23 (1952).
- ⁴⁾ Alfrey, G. F. u. E. W. B. Gill, Nature **169**, 230 (1952).
- ⁵⁾ Workman, E. J. u. S. E. Reynolds, Phys. Rev. **78**, 254 (1950).
- ⁶⁾ Schaefer, V. J., Phys. Rev. **77**, 721 (1950).
- ⁷⁾ Groß, B., Mündliche Mitteilung.
- ⁸⁾ Journal of the Chemical Society, S. 883 (1937).

